

BEST AVAILABLE COPY

83-756380/36 TOYO INK MFG KK 26.01.82-JP-009536 (01.08.83) B32b-27/06 B65d-65/46 Laminate suitable for packaging esp. food - comprising plastic substrate, metal oxide layer and polyolefin layer contg. carboxylic functional polyolefin	A92 P73 Q34 (A18) TOXW 26.01.82 *J5 8128-852-A	A(4-F4, 4-F5, 4-G1E, 12-P1, 12-S6C, 12-S7A)	486
C83-085799	The laminate comprises (a) substrate of plastics, (b) a thin layer of metal oxide (except for tin oxide) and (c) a layer of polyolefin containing polyolefin having carboxylic functional group on the layer (b).		copolymer of olefin and $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid such as acrylic acid, itaconic acid, fumaric acid or maleic acid. The amt. of carboxylic acid is in the range of 0.01-30 pts. wt. based on 100 pts. wt. of olefin component. (4ppW156 DwgNo0/0).
<u>USE/ADVANTAGE</u> The laminate has improved adherence between substrate of plastics and polyolefin having carboxylic functional group. This laminate has no component, which migrates to the packaged material and is suitable for packaging materials, especially for food.			
<u>DETAILS</u> The plastics for the substrate includes e.g. polyester, polyamide, polyvinylidene chloride, PVC, EVA, polycarbonate or polystyrene. The metal oxide must be stable in air. Such metal oxide is pref. zinc oxide, aluminium oxide, $TiO_2$ , $Fe_2O_3$ , $SiO_2/Al_2O_3$ , $MoO_3$ , or $Sb_2O_3$ . The polyolefin having carboxylic group includes e.g. copolymer or graft			
J58128852-			

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-128852

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 32 B 27/06  
27/32  
B 65 D 65/40

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
6921-4F  
6921-4F  
6862-3E

⑬ 公開 昭和58年(1983)8月1日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑬ 積層体

⑭ 特 願 昭57-9536

⑮ 出 願 昭57(1982)1月26日

⑯ 発 明 者 海保恵亮  
東京都中央区京橋二丁目3番13  
号東洋インキ製造株式会社内

⑯ 発 明 者 永田秀俊  
東京都中央区京橋二丁目3番13  
号東洋インキ製造株式会社内  
⑰ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋二丁目3番13  
号

明 細 書

1. 発明の名称 積層体
2. 特許請求の範囲
  1. プラスチック基材(A)とカルボキシル基含有ポリオレフィンを含む、ポリオレフィン(B)とを金属酸化物(ただし酸化スズを除く。)薄層(C)を介して積層してなる積層体。
  2. 表面に蒸着もしくはスパッタリングによって金属酸化物(ただし酸化スズを除く。)薄層(D)を形成したプラスチック基材(A)を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の積層体。
  3. 酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化錫、酸化クロム、酸化コバルト、酸化ジルコニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化バナジウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化ランタン、酸化ケイ素、酸化鉛、酸化カドミ

ウム、酸化ビスマスから選ばれる1種もしくは2種以上の組合せからなる金属酸化物薄層(C)を用いることを特徴とする。特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の積層体。

4. 表面に蒸着もしくはスパッタリングによって金属薄層を形成し、酸化処置によって金属酸化物(ただし酸化スズを除く。)薄層(D)としたプラスチック基材(A)を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の積層体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な積層体に関し、更に詳しくはプラスチック基材とカルボキシル基含有ポリオレフィンを含むポリオレフィンとを酸化スズを除く金属酸化物(以下本明細書において金属酸化物とは酸化スズを除くものとする。)薄層を介して積層してなる積層体に関する。

従来から各種素材の特性を生かすために異種の素材を複合して積層体とし、種々の要求特性に応えようとする研究が盛んに行われている。特に食品包装材については新しい要求があり、

特開昭58-128852(2)

例えば耐水性、防湿性、気体透過性、紫外線透過性、耐水性、耐薬品性、耐油性、耐摩性、耐熱性、耐老化性、耐ブロッキング性、熱接着性、熱成形性、透明性、着色適性、印刷適性、フレーバー保持性、強度、コスト、柔軟性などがあり、目的に応じた種々の機能が要求される。

これらの各種要求を単一の素材によって満たすことは困難なために、食品包装材料においても各種素材を積層して用いられるのが一般的となってきている。これら積層体を得る方法としては、接着剤を用いる方法と接着剤を用いずにヒートシールミネーション、エクストルーションミネーションなどによる方法に大別される。前者は工業的に有用な方法ではあるが、素材の組み合わせに制限があるために前者の方法が主流を占めているのが現状である。

従来食品包装用積層体に用いる接着剤としては、ポリウレタン系樹脂がある。ポリウレタン系樹脂は優れた接着性能を示すが、低分子量化合物の食品への移行の可能性のあること、接着

後熟成期間を必要とすることなど一部問題が残っている。このためポリウレタン系樹脂に代えてカルボキシル基含有ポリオレフィン系樹脂が一部に用いられるようになってきた。この炭性ポリオレフィンはそれ自体が耐水性において問題が少ないと同時にポリオレフィン系樹脂、アルミニウム箔などへの接着性が良好であるため有用な材料である。しかしながら、この炭性ポリオレフィンは、通常食品包装用積層体の素材として汎用されているポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリ塩化ビニリデン、ポパール、ナイロン、エチレン-酢酸ビニル共重合体の加水分解物などに対する接着性が少なく、やはり素材の組み合わせに制限を受けるという問題が残っていた。

本発明者等は上記のような現状に鑑み鋭意研究の結果、金属酸化物薄層を介することによって、PETなどのプラスチック基材とカルボキシル基含有ポリオレフィンが実用上十分な接着強度で積層することができるという新規な知見

を得、本発明を完成させたものである。

本発明に係る積層体は、例えば PET/金属酸化物/カルボキシル基含有ポリオレフィン(以下炭性POと省略することもある。)、PET/金属酸化物/炭性PO/ポリオレフィン(以下POと省略することもある。)、PET/金属酸化物/炭性POとPOの混合物、あるいはPETにかえてナイロンとして透明包材として用いることができ、またガス不透過性、あるいは防湿性の機能が要求される場合には、PET(もしくはナイロン)/接着剤/ポパール(およびもしくはエチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリ塩化ビニリデン)/金属酸化物/炭性PO/(PO)、PET(もしくはナイロン)/金属酸化物/炭性PO/Al箔/炭性PO/(PO)とするなど種々の目的に応じて他の素材と組み合わせることを可能とし、複合材料としての利用価値が極めて高く、また広汎な用途に使用されるものである。

本発明におけるプラスチック基材(A)としては、

例えばポリエステル、ナイロン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポパール、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、セロファン、炭性ポリオレフィン系樹脂などがあり、これらの基材は表面が未処理でもよいが、より強度を向上せしめる目的でサンドブラストのような物理的表面処理、コロナ放電あるいはプライマー塗布などの化学的表面処理を行なったものでもよい。

本発明における金属酸化物としては、空気中で安定なものであればよく、例えば、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化亜銅、酸化クロム、酸化コバルト、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化バナジウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化ランタン、酸化ケイ素、酸化鉛、酸化カドミウム、酸化ビスマス、などがあげられ、これらの酸化物は単独もしくは2種以上を混合して、あるいは多量として組合せて用

特開昭58-128852(3)

いることができる。また、特に食品包装用途に限定するならば酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化ケイ素の中から選択するのが好ましい。

金属化合物薄層(C)は単分子層から1,000 Å程度の厚さまでが有効であり、厚過ぎても効果の向上は期待できない。通常10~500 Åの厚さで十分である。金属化合物薄層(C)はプラスチック基材(A)上に蒸着もしくはスパッタリングすることが好ましいが、金属層を形成後に酸化処理することによって金属化合物薄層(C)とすることもできる。

本発明におけるカルボキシル基含有ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテンなどのオレフィン系単量体とアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、およびその他(メチ)アクリル酸エステルなどを共重合もしくはグラフト重合せしめたものであり、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の量

はオレフィン成分100重量部に対して0.01~30重量部が好ましい。少な過ぎると接着に關する効果が弱く、多過ぎても効果の向上が認められず、耐アルカリ水性が劣るようになる。これらのカルボキシル基含有ポリオレフィン単独でもよいが、密着していないポリエチレン、ポリプロピレンなどと混合してもよいし、更には一般にアイオノマーと呼ばれる、金属化合物を添加することもできる。金属化合物としてはナトリウム、カリウム、亜鉛、鉄、アルミニウム、銅、ニッケルなどの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硫酸塩などがあり、カルボキシル基含有ポリオレフィン100重量部に対して20重量部程度まで配合することができる。また密着性ポリオレフィンは未密着性ポリオレフィンに対して0.1重量%以上であれば接着性に効果があり、好ましくは5重量%以上である。

本発明に係る増粘剤を製造する具体的方法としては、プラスチック基材(A)に金属化合物薄層(C)を蒸着もしくはスパッタリングなどによって

形成し、この上にポリオレフィン(B)をエクストルージョンラミネーションするか、ポリオレフィン(B)をフィルム状とし、熱圧によってラミネーションする方法が好ましい。ポリオレフィン(B)のフィルムはコロナ放電処理をしておくことにより接着性の向上を図ることが可能である。

#### 実施例 1

二軸延伸ポリエステルフィルム(12  $\mu$ )上に酸化アルミニウムを約300 Åスパッタリングした基材とマレイン酸グラフトポリプロピレンのフィルム(40  $\mu$ )を200℃、熱圧5 kg/cm<sup>2</sup>にて圧着して複層体を得た。この複層体の剥離強度を15 mm巾T型剝離法にて測定した結果1.8 kg/15 mm以上であった。

#### 実施例 2

実施例1におけるポリエステルフィルムに代えて表1に示すプラスチック基材を用いて、同様に試験した。その剝離強度は下記のとおりであった。

表 1

プラスチック基材	剝離強度(kg/15mm)
エチレン酢酸ビニル共重合体のケン化処理の二軸延伸フィルム(15 $\mu$ )	1.8以上
ポリカーボネートフィルム(200 $\mu$ )	同上
硬質塩化ビニル板(50 $\mu$ )	1.2
ポリスチレン板(100 $\mu$ )	1.0
ポリメタクリレート板(1000 $\mu$ )	1.0

#### 比較例

実施例1におけるマレイン酸グラフトポリプロピレンフィルムに代えてコロナ放電処理ポリプロピレンフィルムを用いたところ接着しなかった。

#### 実施例 3

二軸延伸ポリエステルフィルム(12  $\mu$ )上に約100 Åの酸化ケイ素薄層をスパッタリング

特開昭58-128852(4)

とし、この上にアイオノマー樹脂（ハイミラン、三井ポリケミカルネ製商品名）を約30μの厚さにエタトリニージョンラミネーションを行なったところ剥離強度は1.0 Kg/15mmであった。

実施例4

実施例1においてマレイン酸グラフトポリプロピレンフィルムを予じめコロナ放電処理した以外は同様に試験したところ、剥離強度は1.5 Kg/15mm以上であり、フィルム自身が破損した。

実施例5

二軸延伸ポリエステルフィルム（12μ）上に表3に示す酸化物をスパッタリングし実施例1と同様に複層体を得た。この複層体の剥離強度を表2に示す。

表 2

蒸着物質	蒸着厚み(Å)	剥離強度 (Kg/15mm)
TiO <sub>2</sub>	100	1.5以上
WO <sub>3</sub>	200	0.8
NiO	200	1.0
CuO	100	1.0
MgO	300	1.5以上
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	1.5以上
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	100/100	1.2
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100/100	1.5以上
SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 混合物 (1:1)	200	1.5以上
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	1.0
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	0.8
Ag <sub>2</sub> O	20	1.0
Ag <sub>2</sub> O, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 混合物 (2:1)	200	1.0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	0.8
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	1.5以上
ZrO <sub>2</sub>	50	0.5
MoO <sub>3</sub>	50	0.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO 混合物 (3:1)	300	1.5以上
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	300	0.5
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100	0.8
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	1.5以上

蒸着物質	蒸着厚み(Å)	剥離強度 (Kg/15mm)
MgO, SiO <sub>2</sub> 混合物(2:1)	200	1.5以上
PbO	100	0.5
OsO	100	0.5
PbO/SiO <sub>2</sub>	100/100	0.5
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	0.8
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100/100/100	1.5
SiO <sub>2</sub>	30	1.2
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100	1.0
ZnO	100	0.5

特許出願人

東洋インキ製造株式会社